

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-003474

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

C10M169/04  
// (C10M169/04  
C10M101:02  
C10M129:26 )  
C10N 10:04  
C10N 30:06  
C10N 30:08  
C10N 40:22  
C10N 40:24

(21)Application number : 07-181092

(71)Applicant : DAIDO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.06.1995

(72)Inventor : HIBI TORU  
MORIKAWA HIROKICHI  
YAMAMOTO KAZUYOSHI  
TATSUMI KAZUO  
IKEDA JIRO

## (54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR METAL PLASTIC WORKING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metal plastic working oil excellent in many properties and performances required for metal plastic working oil agent, e.g. lubricating property, workability and low polluting property as well as saving of resource, energy saving and economical efficiency.

CONSTITUTION: This lubricating oil composition contains 1.0-80wt.% alkaline earth metal salt of an aromatic carboxylic acid or/and an alicyclic carboxylic acid having  $\geq 50\text{mg-KOH/g}$  basic valence. The aromatic carboxylic acid includes at least one kind of compound selected from an aromatic monocyclic carboxylic acid having a 1-20C straight-chain or a branched alkyl group and an aromatic polycyclic carboxylic acid having the same alkyl group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3474

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 169/04			C 1 0 M 169/04	
// (C 1 0 M 169/04				
101: 02				
129: 26)				
C 1 0 N 10: 04				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-181092	(71) 出願人	000207399 大同化学工業株式会社 大阪府大阪市北区梅田1丁目2番2-1400号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月22日	(72) 発明者	日比 徹 大阪市北区梅田1丁目2番2-1400号 大同化学工業株式会社内
		(72) 発明者	守川 博吉 大阪市北区梅田1丁目2番2-1400号 大同化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 尾関 弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属塑性加工用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【目的】金属塑性加工油剤に要求される諸性質、性能、例えば潤滑性、作業性、低公害性等は勿論、省資源、省エネルギー、経済性に優れた金属加工油を開発すること。

【構成】芳香族カルボン酸又は(及び)脂環式カルボン酸のアルカリ土類金属塩であって、塩基価50mg-KOH/g以上を有する金属塩を、組成物中に1.0~80重量%含有させたものを金属塑性加工用潤滑油組成物として使用するものであって、上記芳香族カルボン酸が、炭素数1~20の直鎖又は分岐アルキル基を有する芳香族単環式、及び同アルキル基を有する芳香族多環式カルボン酸の少なくとも1種であるもの。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族カルボン酸又は(及び)脂環式カルボン酸のアルカリ土類金属塩であって、塩基価 $50\text{mg-KOH/g}$ 以上を有する金属塩を、組成物中に1.0～80重量%含有させたものであって、且つ、上記芳香族カルボン酸が、炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基を有する芳香族単環式、及び同アルキル基を有する芳香族多環式カルボン酸の少なくとも1種である金属塑性加工用潤滑油組成物。

【請求項2】アルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム及びバリウムの1種又は2種以上である請求項1記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属加工(圧延、プレス、引き抜き、鍛造、切削、研削等)時の工具と被加工材との接触部に作用せしめる潤滑油組成物に関し、更に詳しくは、工具摩耗防止、工具への被加工材の焼き付き防止が可能な潤滑油組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より金属の塑性加工油剤としては、鉱油を基油として動植物油、脂肪酸、合成エステル、塩素系極圧剤、硫黄系極圧剤、燐系極圧剤、酸化防止剤、界面活性剤、固体粉末(黒鉛、二硫化モリブデン、タルク、無機塩、高分子化合物等)を種々組み合わせて、粘度、酸価、鹼化価、塩素化合物含有量、硫黄化合物含有量、リン化合物含有量等を調整し、供給されている。

【0003】供給方法としては原液のまま適当な濃度で水で希釈してエマルジョンとしたり、圧縮空気と混合して噴霧状にするエアートマイズ法や、水と混合して噴霧状にするウォーターインジェクション法等、用途、加工難易度、経済性等を考慮して使い分けされている。

【0004】圧延油、特に熱間圧延油に関しては、ロール材質も種々変遷してきてアダマイトロール、ニッケलगレンロール、ハイクロムロール、ハイスロール等と被圧延材、生産性、仕上がり表面精度、ロール原単位、消費電力等により使い分けされている。しかし、従来の油剤ではロール肌荒れ防止効果が低く、電力消費量も高く、まだまだ未解決分野が多い。中でもステンレス鋼は焼付き易く、圧延ロール表面にそれが焼付いたまま圧延されると、板表面の疵になったりして、手入れが必要になったり、板表面の外観を損ねたりして問題となっている。又ステンレス鋼が焼付いたロールは再研磨されるが、その量と時間を取っても非経済的なのは明らかである。

【0005】また、プレス、引き抜き、切削、研削、鍛造油等では塩素系極圧剤、硫黄系極圧剤、燐系極圧剤、固体粉末等が配合され、廃ガス公害、粉塵公害、作業環境汚染等の問題をかかえている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような現状に鑑み、本発明は金属塑性加工油剤に要求される諸性質、性能、例えば潤滑性、作業性、低公害性等は勿論、省資源、省エネルギー、経済性に優れた金属加工油を開発することにある。

【0007】具体的に言えば、熱間圧延の場合、酸化スケール抑制剤として炭酸カルシウムの無機粉末が効果的であることは周知の事実であるが、供給方法、人体への影響を考えると、作業環境の汚染、粉塵公害等の問題を抱え、また圧延油に混合、分散させて使用する場合も容器や供給タンク等で分離し易く、攪拌機を付けて行っても安定供給が困難である。

【0008】また、近年カルシウムスルホネート等のスルホン酸塩が焼付き防止、摩耗低減に効果があると提唱されているが、硫黄酸化物のガスが発生し、機械回りの錆びの発生や、人体への影響が懸念されている。

【0009】プレスや引き抜き油剤に塩素系極圧剤或いはステアリン酸カルシウム、炭酸カルシウム等の固体潤滑剤が使用されているが、塩素系極圧剤を使用した廃油を焼却処理した時、ダイオキシンが生成して人畜に悪影響を及ぼすという報告がドイツよりなされ、米国や欧州では使用規制の対象化合物に指定されている。

【0010】日本でも焼却処理した場合、塩素ガスや亜硫酸ガス等の廃ガスによる公害、焼却炉の痛みが激しい等使用規制を望む声が挙がっている。粉末固体潤滑剤も作業環境改善、粉塵公害追放、いわゆる3K追放の運動より使用が敬遠されてきている。

【0011】このような現状を鑑み、本発明は容易に適用並びに安定供給が出来、塩素系極圧剤、無機固体潤滑剤等と同等以上の潤滑性を有し、作業環境汚染、廃ガス公害のない経済性に優れた金属加工油剤を開発することである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、芳香族カルボン酸又は(及び)脂環式カルボン酸のアルカリ土類金属塩であって、塩基価 $50\text{mg-KOH/g}$ 以上を有する金属塩を、組成物中に1.0～80重量%含有させたものであって、且つ、上記芳香族カルボン酸が、炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基を有する芳香族単環式、及び同アルキル基を有する芳香族多環式カルボン酸の少なくとも1種である組成物を金属塑性加工用潤滑油として使用することにより上記課題が解決出来ることを見出した。

【0013】即ち、潤滑面における摩耗防止効果が高く、ロール、工具、金型の損傷防止作用を有する潤滑性に優れ、作業環境、廃液処理性も大幅に改善し得る金属加工油剤を開発するに至った。

## 【0014】

【発明の作用】本発明における上記塩基性金属塩は、鉱

油、有機溶剤に可溶であり、例えば鉱油、動植物油、合成エステル等の単独又は組み合わせ油剤に添加して使用することにより効果を発揮する

【0015】一般市販の金属石鹸は、鉱油、動植物油、有機溶剤等には殆ど不溶で、溶けても殆ど僅かで、高分子化合物や分散剤を用いて、油中に分散させて使用したり、粉末状でそのまま使用されているのが現状であり、作業環境の悪化、人体への悪影響で使用箇所が制限されている。又、塩素系、硫黄系又はその混合系の添加剤が配合された従来の油剤は、加工時に分解を受けて、塩素ガス、塩化水素ガス、亜硫酸ガス等を発生し、機械、製品等の錆発生の問題や、廃液燃焼処理時の廃ガスによる二次公害（人体、家屋、大気、水質汚染等）が提起されており、不適当なものである。

【0016】本発明塩基性金属塩は、このような問題はなく、塩素系や硫黄系添加剤に代わり得る化合物で、しかも基油中に透明に溶解し、従来の粉末状固体潤滑剤にない性質を有し、潤滑性、作業性にも優れ、低公害性という極めて優れた特性を有する。

【0017】又市販の金属石鹸、固体潤滑剤（黒鉛、二硫化モリブデン、タルク、炭酸カルシウム等）は、粒径も大きく（1.5～50 $\mu$ m）基油中に分散されていても、金属-金属接触部（潤滑が必要な部分）の微細間隙には侵入し難く、摩耗の原因になり易い。しかし、本発明塩基性金属塩は0.01～0.50 $\mu$ m（平均0.10 $\mu$ m）と極めて小さい粒子で、微細間隙にも侵入し易く、摩耗防止の役目を果たすことが明らかになった。

【0018】本発明に於いて使用される塩基性金属塩は下記に示す通り3つに大別される。

【0019】（1）炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基がベンゼン環に結合し、更に、カルボキシル基あるいはこれと水酸基が結合している芳香族単環式カルボン酸の塩基性アルカリ土類金属塩、

【0020】（2）炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基が多環芳香族環の少なくとも1つに結合し、更に、カルボキシル基あるいはこれと水酸基が結合している芳香族多環式カルボン酸の塩基性アルカリ土類金属塩、

【0021】（3）水酸基が結合し、又は結合しない脂環式カルボン酸のアルカリ土類金属塩、

【0022】そして、これ等（1）～（3）の金属塩は全塩基価（以下TBNという）が50mg-KOH/g以上のものである。

【0023】アルキル基の炭素数が20より大きい化合物は、基油に対する溶解性に乏しく、実用に適さない。

【0024】又、TBN50mg KOH/g未満の塩基性金属塩化合物は、所期目的の潤滑性に乏しく、TBNとしては高い方が好ましい。しかし、TBN450mg KOH/g以上の化合物は、高粘度となり、精製過程で濾過不良、基油に対する溶解性不良の原因となり好ましくない。好ましい塩基価は60～350mg KOH/g

である。

【0025】また、アルカリ土類金属として、カルシウム、バリウム、マグネシウムが例示出来るが、特にカルシウム、マグネシウムが好ましい。

【0026】本発明で使用する塩基性金属塩は、その製法は何等限定されないが、代表例としてサリシレート为例に挙げて説明すれば、例えば次の様な方法で製造される。

【0027】フェノールを炭素数14～18の $\alpha$ -オレフィンを用いてアルキレーションし、次にコルベ-シュミット反応によるカルボキシレーションでアルキルサリチル酸を合成する。その後アルキルサリチル酸に対し、1.05～5倍モルのアルカリ土類金属化合物（酸化物、水酸化物）を加え、80～250℃で1～20時間反応させ、更に反応系中に炭酸ガスを0.5～10リットル/minで2～8時間吹き込み、過剰のアルカリ土類金属を炭酸塩に変換させて、高塩基性サリシレートを製造することが出来る。

【0028】アルキル芳香族単環式カルボン酸としては、デシル安息香酸、ドデシル安息香酸、テトラデシル安息香酸、オクタデシル安息香酸等のアルキル安息香酸、デシルサリチル酸、テトラデシルサリチル酸、ヘキサデシルサリチル酸、オクタデシルサリチル酸等のアルキルサリチル酸が挙げられる。

【0029】アルキル多環式カルボン酸としては、オクチルナフトイック酸、デシルナフトイック酸、ドデシルナフトイック酸、テトラデシルナフトイック酸等のアルキルナフトイック酸が挙げられ、水酸基を持つ化合物として、1-ヒドロキシ2-カルボキシル-6-ドデシルナフトレン、2-ヒドロキシ3-カルボキシル-6-テトラデシルナフトレン等のアルキルヒドロキシナフトイック酸等が挙げられる。脂環式カルボン酸としては、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキシル酢酸、シクロヘキシル酪酸等が挙げられる。

【0030】本発明において、本発明塩基性金属塩を含有させるべき基油としては、鉱油がその代表例として例示出来るが、その他牛脂、パーム油、ナタネ油、ヤシ油、合成エステル等も基油として使用することが出来る。

【0031】上記本発明金属塩を組成物中に含有させるべき量は1.0～80重量%であり、1.0重量%に達しない量では潤滑、摩耗防止としての効果がなく、80重量%以上より多くなっても、それ以上の効果はなく、経済的に不利益である。

【0032】本発明に於いては公知の添加剤、例えばエステル類、脂肪酸、高分子化合物、燐系極圧剤、酸化防止剤等を必要に応じ適宜併用出来る。

【0033】本発明潤滑油組成物は広く金属加工分野に使用され、工具摩耗防止効果があり、製品表面の美観も優れている。更に詳しくは熱間圧延時における焼付き防

止、ロール摩耗防止、スケール抑制効果があることが解った。

【0034】又、脱塩素系、脱硫黄系金属加工油剤として、金属加工時に分解して発生する腐食性ガスもなく、廃液焼却処理時の廃ガス公害も心配ないということで極めて好ましい油剤である。

【0035】

【実施例】本発明を理解し易くするために以下に実施例、並びに比較例を示す。

【0036】

【実施例1～10及び比較例1～3】表1に示す成分を混合して各種組成物を調製した。上記各組成物について各種物性を下記の方法で測定した。

【0037】

【表1】

【0038】但し、表1中のA～Jは以下のものである。

精製鉱油：粘度 9cSt, 40°C

A：塩基性Caドデシルベンゾエイト (TBN=250)

B：塩基性Caテトラデシルサリシレート (TBN=325)

C：塩基性Caオクタデシルサリシレート (TBN=60)

D：塩基性Caオクタデシルナフトエイト (TBN=150)

E：塩基性Caシクロヘキシルアセート (TBN=215)

F：塩基性Baデシルベンゾエイト (TBN=80)

G：塩基性Mgヘキサデシルサリシレート (TBN=295)

H：パーム油

I：トリメチロールプロパントリオレート

J：塩素化パラフィン (Cl=50%)

【0039】＜潤滑試験＞

1. ティムケン式潤滑試験

リング材質：SUJ-2

ブロック材質：N<sub>1</sub>-M<sub>6</sub>鋼

回転数：800rpm

試験温度：25°C

給油方法：ビューレットより滴下

評価：負荷（荷重）をかけ、1min回転させ、焼付きを起こすまで毎回リングとブロックを交換し、焼付きを起こさず持続回転した荷重（Lbs）でその試料のOK Lbsとし、結果を表1に併記して示す。

【0040】2. パウデン式付着スベリ試験

試験片：SUS-304（ステンレス鋼板）

摩擦球：SUJ-2

試験温度：100°C

荷重：3.0kg

スベリ速度：3.66mm/sec

給油方法：2滴滴下

スベリ回数：往復50回

評価：各スベリ回数における摩擦係数の変化を図1に示す。

結果：図1からも明らかなように、本発明塩基性アルキル芳香族脂肪酸のアルカリ土類金属塩を用いた場合、市販の油脂（パーム油）、合成エステルより摩擦係数は低く、又、塩素化パラフィンと同等以上の摩擦係数を示し、潤滑性が優れていることが解る。

【0041】

【実施例11～20及び比較例4～6】下記表2の各成分を混合して各種組成物を調製した。上記各組成物についてその物性を測定した。

【0042】3. 熱間ティムケン試験-1（当社考案熱間潤滑試験機）

試験片：SUS-304（ステンレス鋼）

試験片温度：1100°C

ロール：ハイスロール

荷重：5～50Kg

回転数：300rpm

給油方法：water-injection 360ml/min

給油量：3.0ml/min

【0043】試験方法：図2に示す装置にて、(1)の試験片を(2)の高周波加熱コイルにより加熱し、その温度は(6)の熱電対により記録、表示される。(3)のロールと(1)の試験片が接触し、荷重をかけられた状態で(4)のウォーターインジェクション (water-injection) より給油し、(5)のエアワイパー (air-wiper) にて水切りを行って、熱間状態での潤滑性の評価を行う。特に焼付き性の評価を行う。

【0044】結果：表2に焼付きが生じた時の荷重を示す。表2から明らかなように、本発明塩基性金属塩を含有したものは、50Kgでも焼付きが生ぜず。焼付き防止効果があり、潤滑性に優れていることが解る。但し、50Kgは機械Maxである。

【0045】

【表2】

【0046】但し、表2中のA～Lは以下のものである。

精製鉱油：粘度 9cSt, 40°C

A：塩基性Caドデシルベンゾエイト (TBN=250) (粒径 0.10μm)

B：塩基性Caテトラデシルサリシレート (TBN=325) (粒径 0.08μm)

C：塩基性Caオクタデシルサリシレート (TBN=60) (粒径 0.05μm)

D：塩基性Caオクタデシルナフトエイト (TBN=1

50) (粒径 0.12 $\mu$ m)  
 E: 塩基性Caシクロヘキシルアセチート (TBN=215) (粒径 0.17 $\mu$ m)  
 F: 塩基性Baデシルベンゾエイト (TBN=80) (粒径 0.28 $\mu$ m)  
 G: 塩基性Mgヘキサデシルサリシレート (TBN=295) (粒径 0.14 $\mu$ m)  
 H: パーム油  
 I: トリメチロールプロパントリオレエート  
 K: 油性向上剤 (オレイン酸)  
 L: 燐系極圧添加剤 (ジオレイルハイドロゼンホスファイト)  
 【0047】また、比較例6は以下のものである。  
 市販熱間圧延油 (合成エステル、燐系極圧剤を含む)  
 【0048】4. 熱間ティムケン試験-2 (当社考案熱間潤滑試験)  
 試験片: SS-41 (普通炭素鋼)  
 試験片温度: 900°C  
 ロール: ハイスロール  
 荷重: 40Kg

回転数: 150rpm  
 給油方法: water-injection 360ml/min

給油量: 3.0ml/min

試験方法: 前述熱間ティムケン試験-1の方法と同じで、図2の装置を用いて行った。

【0049】結果: 図3に荷重とトルクより計算された摩擦係数の変化を示した。本発明品を配合したものは、比較例に比べ極めて低い摩擦係数を示し、熱間状態でも潤滑性に優れていることが解る。

【0050】

【実施例14及び比較例8】表3に示す本発明塩基性テトラデシルCaサリシレートを適用した組成物 (実施例11) と、これを用いずに塩素系、硫黄系、燐系極圧剤を用いた組成物 (比較例8) とのパイプ引き抜き油としての性能を実際の作業場において、その比較を行い、その結果を表3に併記する。表4にパイプ引き抜き加工条件を示す。

【0051】

【表3】

	実施例21	比較例7
精製鉱油	70	56
塩素系極圧剤	—	25
硫黄系極圧剤	—	15
燐系極圧剤	2	2
油性向上剤	2	2
塩基性テトラデシルCaサリシレート	26	—
潤滑性	○	○
防錆性	◎	○
廃油処理性	◎	×

【0052】

【表4】

機械	大阪抽伸機製 多本引き (1~3)
ダイス	工具鋼
被加工材	STKM、普通鋼 (S-35C)
リダクション (%)	8~40%
パイプ径 (mmφ)	50mmφ→38mmφ、 35mmφ→23mmφ他多数
加工速度 (m/min)	10~25

【0053】表4の結果からも明らかなように、潤滑性、防錆性は同等であるが、廃油燃焼処理で焼却炉の痛みもなく、廃ガスによる臭気、錆び等の二次公害もなく、大幅な改善効果を確認され、従来油よりも経済的であることが確認された。

【0054】但し、各項目の評価は下記の基準によった。

潤滑性

○：表面キズ無し（加工1000m）

×：加工途中でキズ発生

防錆性

○：加工後室内放置1週間錆なし

×：加工後次工程までに錆発生（2~3日）

廃油処理性

◎：処理性問題無し

×：燃焼廃ガスによる公害有り（装置の損傷、臭気、大

気汚染）

【図面の簡単な説明】

【図1】各種潤滑油組成物のパウデン試験機による摩擦係数の変化を示す。

【図2】物性を測定する際に使用した装置の一例を示す。

【図3】各種潤滑油組成物の荷重とトルクより計算された摩擦係数の変化を示す。

【符号の説明】

1・・・試験片

2・・・高周波加熱コイル

3・・・ロール

4・・・ウォーター・インジェクション

5・・・エアー・ワイパー

6・・・熱電対

【表1】

		実 施 例										比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
精 製 鉱 油		80	90	90	90	90	90	90	80	40	20	80	60	85
本 発 明 品	A	10												
	B		10						40	60	80			
	C			3										
	D				10									
	E					10								
	F						10							
	G							10						

		実 施 例										比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
精 製 鉾 油		80	90	90	90	90	90	90	80	40	20	80	80	85
市 販 添 加 物	H											40		
	I												40	
	J													15
ティムケン試験 L b s		20	30	15	20	20	15	30	50	70	75	10	10	30

の2

【表2】

		実 施 例										比較例		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4	5	6
精製鉾油		80	70	60	70	70	70	70	60	40	20	50	45	
本 発 明 品	A	20												
	B		30							60	80			
	C			40										
	D				30									
	E					30								
	F						30							
	G							30	40					

の1

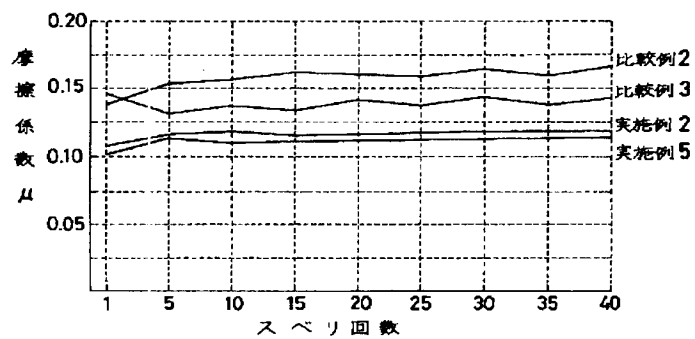
【表2】

		実 施 例										比較例		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4	5	6
精製鉾油		80	70	60	70	70	70	70	60	40	20	50	45	
市 販 添 加 剤	H											50		
	I												50	
	K												4	
	L												1	
焼付きが生じた 時の荷重 (Kg)		50	50	50	50	50	40	50	50	50	50	15	25	30

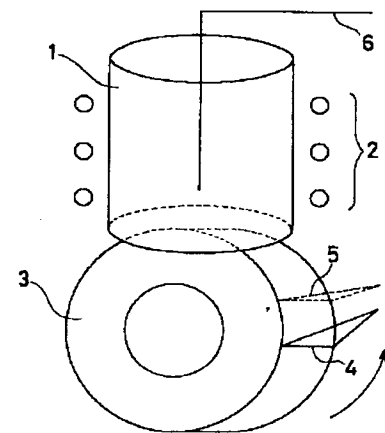
の2



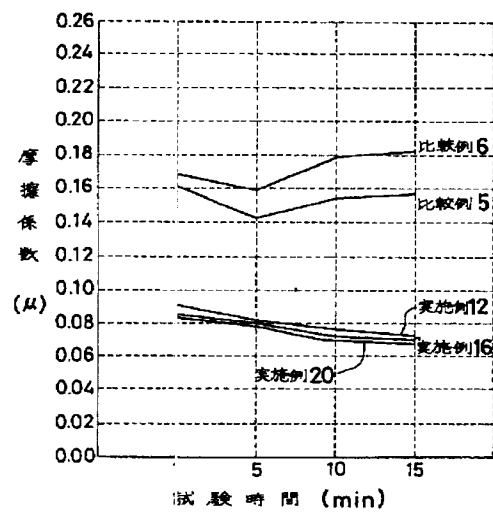
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C 1 0 N 30:06

30:08

40:22

40:24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 山本 和義

大阪府北区梅田1丁目2番2-1400号 大  
同化学工業株式会社内

(72)発明者 辰己 和夫

大阪市北区梅田1丁目2番2-1400号 大  
同化学工業株式会社内

(72)発明者 池田 治朗

大阪市北区梅田1丁目2番2-1400号 大  
同化学工業株式会社内